

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018656

International filing date: 14 December 2004 (14.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-317282
Filing date: 29 October 2004 (29.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

22.12.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

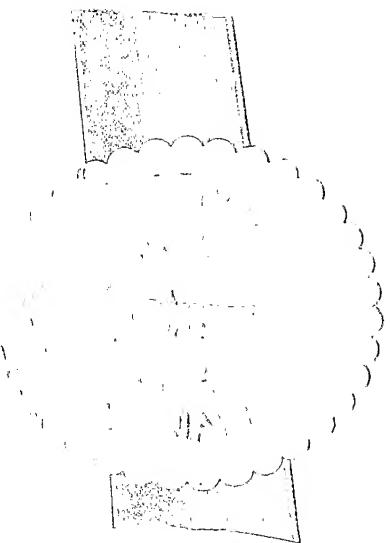
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年10月29日
Date of Application:

出願番号 特願2004-317282
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP2004-317282]

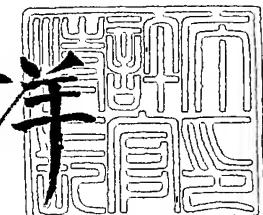
出願人 日本電気株式会社
Applicant(s):



2004年12月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 34103921
【提出日】 平成16年10月29日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 10/08
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番 1号 日本電気株式会社内
 【氏名】 川崎 大輔
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番 1号 日本電気株式会社内
 【氏名】 草地 雄樹
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番 1号 日本電気株式会社内
 【氏名】 沼田 達治
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番 1号 日本電気株式会社内
 【氏名】 宇津木 功二
【特許出願人】
 【識別番号】 000004237
 【氏名又は名称】 日本電気株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100123788
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 宮崎 昭夫
 【電話番号】 03-3585-1882
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106138
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石橋 政幸
【選任した代理人】
 【識別番号】 100120628
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩田 慎一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100127454
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 緒方 雅昭
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-416516
 【出願日】 平成15年12月15日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 201087
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0414989

【書類名】特許請求の範囲

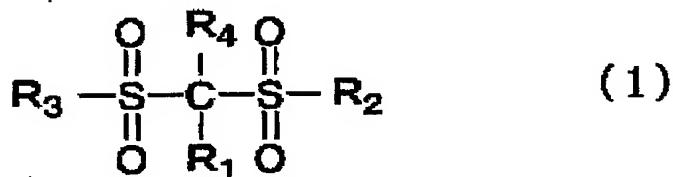
【請求項1】

正極と、負極と、少なくとも電解質が溶解された非プロトン性溶媒を含む電解液と、を備えた二次電池において、

該正極が、正極活性物質としてスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を含み

前記電解液が下記一般式（1）で示される化合物を含むことを特徴とする二次電池。

【化1】



(但し、上記一般式（1）において、R₁およびR₄は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキル基、炭素数1～5のポリフルオロアルキル基、-SO₂X₁（X₁は置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基）、-COZ（Zは水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基）、及びハロゲン原子、から選ばれる原子または基を示す。R₂およびR₃は、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェノキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキル基、炭素数1～5のポリフルオロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルコキシ基、炭素数1～5のポリフルオロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、-NX₂X₃（X₂及びX₃は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基）、及び-NY₂C≡N Y₃Y₄（Y₂～Y₄は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基）、から選ばれる原子または基を示す。)

【請求項2】

前記スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物が、Li(M_xMn_{1-x})₂(O_{1-y}F_y)₄（ただしMはLi, B, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, In, Sn, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Ta, 及びPbよりなる群から選択された少なくとも1種の元素、0≤x≤0.118、yは0≤y≤0.1）であることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】

前記電解液が水と反応して水素イオンを発生し得る組成を含み、かつ前記二次電池内の電解液と接触する場所に水素イオン捕捉剤が配置されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の二次電池。

【請求項4】

前記水素イオン捕捉剤が、水素イオン捕捉機能を有するリチウム・ニッケル複合酸化物であり、前記正極に混合されていることを特徴とする請求項3に記載の二次電池。

【請求項5】

前記水素イオン捕捉機能を有するリチウム・ニッケル複合酸化物の比表面積X_a (m²/g) が0.1≤X_a≤3.0であることを特徴とする請求項4に記載の二次電池。

【請求項6】

前記水素イオン捕捉機能を有するリチウム・ニッケル複合酸化物のD₅₀粒径が、40μm以下、1μm以上であることを特徴とする請求項4又は5に記載の二次電池。

【請求項7】

前記リチウム・ニッケル複合酸化物が、前記スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物に対して、重量比率を [スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物] : [リチウム・ニッケル複合酸化物] = (100 - a) : a で表したとき、 $3 < a \leq 4.5$ であることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の二次電池。

【請求項8】

前記正極に更に $L_i (Ni_b Co_c Mn_{1-b-c}) O_2$ (b は $0 \leq b \leq 2/3$ 、 c は $0 \leq c \leq 2/3$ 、ただし、 $b + c \leq 2/3$) が混合されていることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の二次電池。

【請求項9】

前記 $L_i (Ni_b Co_c Mn_{1-b-c}) O_2$ が、前記スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物に対して、重量比率を [スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物] : [$L_i (Ni_b Co_c Mn_{1-b-c}) O_2$] = (100 - d) : d で表したとき、 $3 < d \leq 4.5$ であることを特徴とする請求項8に記載の二次電池。

【請求項10】

前記スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の表面又は表面近傍にビスマス化合物を有することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の二次電池。

【請求項11】

前記ビスマス化合物が、ビスマス酸化物又はビスマスとマンガンの複合酸化物であることを特徴とする請求項10に記載の二次電池。

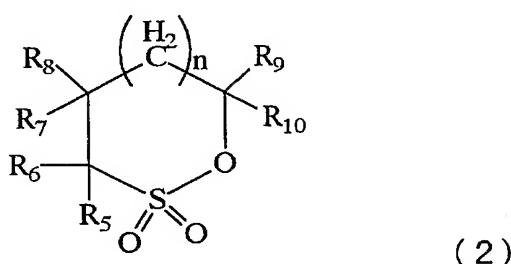
【請求項12】

前記一般式(1)で示される化合物が、前記電解液中に該電解液全体の質量に対して0.1～5.0質量%含まれることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の二次電池。

【請求項13】

前記電解液が、さらに下記一般式(2)で示される環式モノスルホン酸エステルを含むことを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の二次電池。

【化2】

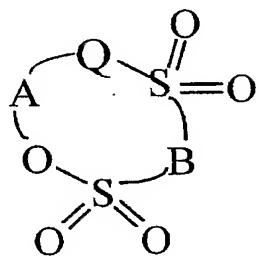


(但し、上記一般式(2)において、nは0以上2以下の整数である。また、R5～R10は、それぞれ独立して水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～12のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～6のフルオロアルキル基、及び炭素数1～6のポリフルオロアルキル基、から選ばれる原子または基を示す。)

【請求項14】

前記電解液が、さらに下記一般式(3)で示されるスルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステルを含むことを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の二次電池。

【化3】



(但し、上記一般式(3)において、Qは酸素原子、メチレン基または単結合、Aは、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基、カルボニル基、スルフィニル基、炭素数1～5のポリフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、炭素数1～5のポリフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、及び置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、から選ばれる基を示す。Bは、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～5のポリフルオロアルキレン基、及び置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキレン基から選ばれる基を示す。)

【請求項15】

前記電解液が、更にビニレンカーボネート及びその誘導体の少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の二次電池。

【請求項16】

前記電解質が、リチウム塩を含むことを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の二次電池。

【請求項17】

前記リチウム塩が、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiClO₄、LiAlCl₄及びLiN(C_kF_{2k+1}SO₂)_n(C_mF_{2m+1}SO₂)_n(k, mはそれぞれ独立して1又は2である)からなる群より選ばれた少なくとも1種のリチウム塩であることを特徴とする請求項16に記載の二次電池。

【請求項18】

前記非プロトン性溶媒が、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、γ-ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類及びこれらのフッ化誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の有機溶媒であることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の二次電池。

【請求項19】

ラミネート外装体により覆われていることを特徴とする請求項1～18のいずれかに記載の二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池、特にラミネート型二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

負極に炭素材料またはリチウム金属を用い、正極にリチウム含有複合酸化物を用いた非水電解液リチウムイオンまたはリチウム二次電池は、高いエネルギー密度を実現できることから携帯電話、ノートパソコン用などの電源として注目されている。この二次電池においては、一般的に電極の表面には表面膜、保護膜、SEIまたは皮膜と呼ばれる膜が生成することが知られている。この表面膜は、充放電効率、サイクル寿命、安全性に大きな影響を及ぼすことから電極の高性能化には表面膜の制御が不可欠であることが知られている。つまり負極材料として炭素材料を用いたとき、その不可逆容量の低減が必要であり、リチウム金属負極においては充放電効率の低下とデンドライト生成による安全性の問題を解決する必要がある。

【0003】

これらの課題を解決する手法として様々な手法が提案されてきている。例えば、リチウム金属を負極材料として用いた場合、その表面に、化学反応を利用してフッ化リチウム等からなる皮膜層を設けることによってデンドライトの生成を抑制することが提案されている。

【0004】

特許文献1には、フッ化水素酸を含有する電解液にリチウム負極を曝し、負極をフッ化水素酸と反応させることによりその表面をフッ化リチウムの膜で覆う技術が開示されている。フッ化水素酸は、LiPF₆および微量の水の反応により生成する。一方、リチウム負極表面には、空気中での自然酸化により水酸化リチウムや酸化リチウムの表面膜が形成されている。これらが反応することにより、負極表面にフッ化リチウムの表面膜が生成するのである。しかしながら、このフッ化リチウム膜は、電極界面と液との反応を利用して形成されるものであり、副反応成分が表面膜中に混入しやすく、均一な膜が得られにくい場合があった。また、水酸化リチウムや酸化リチウムの表面膜が均一に形成されていない場合や一部リチウムがむきだしになっている部分が存在する場合もあり、これらの場合には均一な薄膜の形成ができないばかりか、水やフッ化水素等とリチウムが反応することによる安全性の問題が生じていた。また、反応が不十分であった場合には、フッ化物以外の不要な化合物成分が残り、イオン伝導性の低下を招く等の悪影響が考えられる。更に、このような界面での化学反応を利用してフッ化物層を形成する方法では、利用できるフッ化物や電解液の選択幅が限定され、安定な表面膜を歩留まり良く形成することが困難な場合があった。

【0005】

特許文献2では、アルゴンとフッ化水素の混合ガスとアルミニウムリチウム合金とを反応させ、負極表面にフッ化リチウムの表面膜を得ている。しかしながら、リチウム金属表面にあらかじめ表面膜が存在する場合、特に複数種の化合物が存在する場合には反応が不均一になり易く、フッ化リチウムの膜を均一に形成することが困難な場合があった。この場合、十分なサイクル特性を有するリチウム二次電池を得ることが困難となる。

【0006】

特許文献3には、均一な結晶構造すなわち(100)結晶面が優先的に配向しているリチウムシートの表面に、岩塩型結晶構造を持つ物質を主成分とする表面皮膜構造を形成する技術が開示されている。こうすることにより、均一な析出溶解反応すなわち電池の充放電を行うことができ、リチウム金属のデンドライト析出を抑え、電池のサイクル寿命が向上できるとされている。表面膜に用いる物質としては、リチウムのハロゲン化物を有していることが好ましく、LiCl、LiBr及びLiIからなる群より選ばれた少なくとも

一種と、LiFとの固溶体を用いることが好ましいと述べられている。具体的には、LiCl、LiBr及びLiIからなる群より選ばれた少なくとも一種と、LiFとの固溶体皮膜を形成するために、押圧処理(圧延)により作成した(100)結晶面が優先的に配向しているリチウムシートを、(1)塩素分子もしくは塩素イオン、(2)臭素分子もしくは臭素イオン、(3)ヨウ素分子もしくはヨウ素イオンのうち、(1)～(3)からなる群から選択された少なくとも一種とフッ素分子もしくはフッ素イオンを含有している電解液に浸すことにより非水電解質電池用負極を作成している。この技術の場合、圧延のリチウム金属シートを用いており、リチウムシートが大気中に曝され易いため表面に水分などに由来する皮膜が形成され易く、活性点の存在が不均一となり、目的とした安定な表面膜を作ることが困難な場合があり、この場合、デントライトの抑制効果は必ずしも充分に得られなかった。

【0007】

また、リチウムイオンを吸収、放出し得る黒鉛やハードカーボン等の炭素材料を負極として用いた場合、容量および充放電効率の向上に係る技術が報告されている。

【0008】

特許文献4では、アルミニウムで炭素材料を被覆した負極が提案されている。これにより、リチウムイオンと溶媒和した溶媒分子の炭素表面での還元分解が抑制され、サイクル寿命の劣化を抑えられるとされている。ただし、アルミニウムが微量の水と反応してしまうため、サイクルを繰り返すと急速に容量が低下する場合があった。

【0009】

また、特許文献5では、炭素材料の表面にリチウムイオン伝導性固体電解質の薄膜を被覆した負極が提示されている。これにより、炭素材料を使用した際に生じる溶媒の分解を抑制し、特に炭酸プロピレンを使用できるリチウムイオン二次電池を提供できるとしている。しかしながら、リチウムイオンの挿入、脱離時の応力変化により固体電解質中に生じるクラックが特性劣化を導く場合があった。また、固体電解質の結晶欠陥等の不均一性により、負極表面において均一な反応が得られずサイクル寿命の劣化につながる場合があつた。

【0010】

また、特許文献6では、負極がグラファイトを含む材料からなり、電解液として環状カーボネート及び鎖状カーボネートを主成分とし、且つ前記電解液中に0.1質量%以上4質量%以下の環式モノスルホン酸エステルである1,3-プロパンスルトン及び/又は1,4-ブタンスルトンを含んだ二次電池が開示されている。ここで、1,3-プロパンスルトンや1,4-ブタンスルトンは、炭素材料表面での不働態皮膜形成に寄与し、天然黒鉛や人造黒鉛などの活性で高結晶化した炭素材料を不働態皮膜で被覆し、電池の正常な反応を損なうことなく電解液の分解を抑制する効果を有するものと考えられている。環式モノスルホン酸エステルの他に特許文献7及び8では鎖状のジスルホン酸エステルを用いても同様な効果が得られると報告されている。しかしながら、特許文献6の環式モノスルホン酸エステル、または特許文献7及び特許文献8の鎖状のジスルホン酸エステルは負極上での皮膜形成が主に起こり、例えは正極上に皮膜を形成することが困難な場合があった。また、非特許文献1～4には鎖状ジスルホン酸の製造方法が、特許文献9及び10にはスルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステルの製造方法が開示されている。

【0011】

特許文献11では芳香族化合物を電解液溶媒に添加することによって、電解液溶媒の酸化を防ぐことで二次電池の長期にわたる充放電を繰り返した際の容量劣化を抑制している。これは、前記芳香族化合物を優先的に酸化分解させることにより、溶媒の分解を防ぐ技術である。しかしながら、この添加剤を用いた場合、正極表面が被覆されないためにサイクル特性の改善効果は十分とはいえない場合があった。

特許文献12では電解液中に窒素含有不飽和環式化合物を添加することによって高電圧正極を用いた場合のサイクル特性を向上させる技術が記載されている。しかしながら窒素含有不飽和環式化合物は負極の充放電効率を向上させるものの、正極の充放電効率を向上さ

せるものではなかった。

【0012】

一方、高電位で安価なため大容量二次電池に有利な材料として特許文献13～15に記載されるようにスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物が開発されている。しかしながら、この材料はマンガン溶出に起因する容量劣化がおこることが知られており、種々の検討がなされている。例えば特許文献13には、マンガン溶出の原因の一つと考えられる水素イオンを、正極に混合したリチウム・ニッケル複合酸化物によって捕捉することでマンガン溶出を抑制する技術が開示されている。

【特許文献1】特開平7-302617号公報

【特許文献2】特開平8-250108号公報

【特許文献3】特開平11-288706号公報

【特許文献4】特開平5-234583号公報

【特許文献5】特開平5-275077号公報

【特許文献6】特開2000-3724号公報

【特許文献7】特開2000-133304号公報

【特許文献8】米国特許第6436582号明細書

【特許文献9】特公平5-44946号公報

【特許文献10】米国特許第4950768号明細書

【特許文献11】特開2003-7334号公報

【特許文献12】特開2003-115324号公報

【非特許文献1】J. Am. Pham. Assoc., 第126巻, 第485-493頁、1937年

【非特許文献2】G. Schroeter, Lieb, Ann, Der Chemie, 第418巻, 第161-257頁、1919年

【非特許文献3】Biol. Aktiv. Soedinn., pp64-69(1968).

【非特許文献4】Armyanskii Khimicheskii Zhurna 1, 21, pp393-396 (1968).

【特許文献13】特許第2996234号明細書

【特許文献14】特許第3024636号明細書

【特許文献15】特許第3120789号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上記従来技術は、次のような共通する課題を有していた。電極表面に生成する表面膜は、その性質によって充放電効率、サイクル寿命、安全性に深く関わっているが、上記従来技術は主に負極上に安定した皮膜を形成するものであり、負極と正極の両極に皮膜を形成する技術は開示されていなかった。

【0014】

また、従来の正極に皮膜を形成する技術では、膜の制御を長期にわたって行える手法はまだ存在していなかった。このため、初期使用時にはデンドライトの抑制効果が一定程度得られるものの、繰り返し使用していると、表面膜が劣化して保護膜としての機能が低下する場合があった。これは、リチウムを含有する正極活物質の層は、リチウムを吸蔵・放出することにより体積変化する一方、その表面上に形成された皮膜は体積変化がほとんどないため、これらの層およびこれらの界面に内部応力が発生することが原因と考えられる。このような内部応力が発生することにより表面膜の一部が破損し、デンドライトの抑制機能が低下するものと考えられる。この結果、電解液の分解が起こり、高放電容量及び優れたサイクル特性を保つことが困難であった。

【0015】

特に、正極活物質として高い作動電圧が期待できるスピネル構造を有するリチウムマン

ガン複合酸化物を用いた場合、電解液の水素イオン濃度の上昇などに起因する電解液中のマンガン溶出が起こっていた。この結果、電極表面での電解液の分解や電解液中へ溶出したマンガンによる電解液の分解等が起こり、放電容量やサイクル特性が大幅に低下していた。

【0016】

本発明は以上のような状況に鑑みなされたものであり、正極中にスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を含み、電解液中に鎖状のジスルホン酸化合物を添加することによって、正極表面上へ安定した均一な皮膜を形成し、電解液中へのマンガン溶出を抑制すると共に電解液の分解を防止し、放電容量及びサイクル特性に優れた二次電池を得ることを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

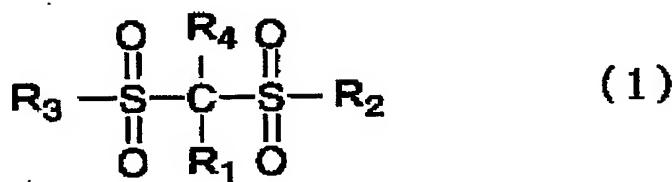
上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。すなわち、本発明は正極と、負極と、少なくとも電解質が溶解された非プロトン性溶媒を含む電解液と、を備えた二次電池において、

該正極が、正極活性物質としてスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を含み

、前記電解液が下記一般式（1）で示される化合物を含むことを特徴とする二次電池に関する。

【0018】

【化1】



【0019】

（但し、上記一般式（1）において、R₁およびR₄は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキル基、炭素数1～5のポリフルオロアルキル基、-SO₂X₁（X₁は置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基）、-SY₁（Y₁は置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基）、-COZ（Zは水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基）、及びハロゲン原子、から選ばれる原子または基を示す。R₂およびR₃は、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェノキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキル基、炭素数1～5のポリフルオロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルコキシ基、炭素数1～5のポリフルオロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、-NX₂X₃（X₂及びX₃は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基）、及び-NY₂CONY₃Y₄（Y₂～Y₄は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基）、から選ばれる原子または基を示す。）

更に本発明は、前記スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物が、Li_{(M_xMn_{1-x})₂(O_{1-y}F_y)₄（ただしMはLi, B, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, In, Sn, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Ta, 及びPbよりなる群から選択された少なくとも1種の元素、0≤x≤0.118、yは0≤y≤0.1）であることが好ましい。}

【0020】

更に本発明は、前記電解液が水と反応して水素イオンを発生し得る組成を含み、かつ前記二次電池内の電解液と接触する場所に水素イオン捕捉剤が配置されていることが好ましい。

更に本発明は、前記水素イオン捕捉剤が、水素イオン捕捉機能を有するリチウム・ニッケル複合酸化物であり、前記正極に混合されていることが好ましい。

更に本発明は、前記水素イオン捕捉機能を有するリチウム・ニッケル複合酸化物の比表面積 X_a (m^2/g) が $0.1 \leq X_a \leq 3.0$ であることが好ましい。

【0021】

更に本発明は、前記水素イオン捕捉機能を有するリチウム・ニッケル複合酸化物の D_{50} 粒径が、 $40\mu m$ 以下、 $1\mu m$ 以上であることが好ましい。

更に本発明は、前記リチウム・ニッケル複合酸化物が、前記スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物に対して、重量比率を [スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物] : [リチウム・ニッケル複合酸化物] = $(100-a)$: a で表したとき、 $3 < a \leq 4.5$ であることが好ましい。

【0022】

更に本発明は、前記正極に更に $L_i(Ni_bCo_cMn_{1-b-c})O_2$ (b は $0 \leq b \leq 2/3$ 、 c は $0 \leq c \leq 2/3$ 、ただし、 $b+c \leq 2/3$) が混合されていることが好ましい。

更に本発明は、前記 $L_i(Ni_bCo_cMn_{1-b-c})O_2$ が、前記スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物に対して、重量比率を [スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物] : [$L_i(Ni_bCo_cMn_{1-b-c})O_2$] = $(100-d)$: d で表したとき、 $3 < d \leq 4.5$ であることが好ましい。

【0023】

更に本発明は、前記スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の表面又は表面近傍にビスマス化合物を有することが好ましい。

更に本発明は、前記ビスマス化合物が、ビスマス酸化物又はビスマスとマンガンの複合酸化物であることが好ましい。

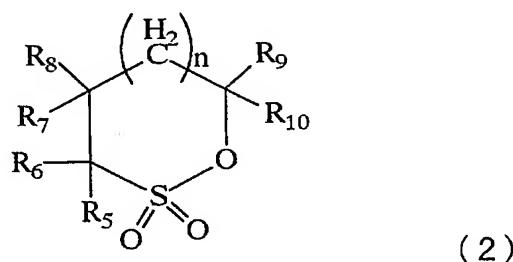
【0024】

更に本発明は、前記一般式 (1) で示される化合物が、前記電解液中に該電解液全体の質量に対して $0.1 \sim 5.0$ 質量% 含まれることが好ましい。

更に本発明は、前記電解液が、さらに下記一般式 (2) で示される環式モノスルホン酸エステルを含むことが好ましい。

【0025】

【化2】



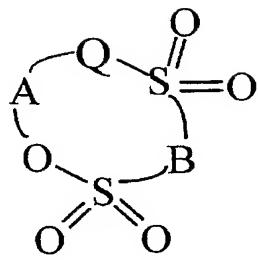
【0026】

(但し、上記一般式 (2) において、 n は 0 以上 2 以下の整数である。また、 $R_5 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基、及び炭素数 1 ~ 6 のポリフルオロアルキル基、から選ばれる原子または基を示す。)

更に本発明は、前記電解液が、さらに下記一般式 (3) で示されるスルホニル基を 2 個有する環式スルホン酸エステルを含むことが好ましい。

【0027】

【化3】



(3)

【0028】

(但し、上記一般式(3)において、Qは酸素原子、メチレン基または単結合、Aは、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基、カルボニル基、スルフィニル基、炭素数1～5のポリフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、炭素数1～5のポリフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、及び置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、から選ばれる基を示す。Bは、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～5のポリフルオロアルキレン基、及び置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキレン基から選ばれる基を示す。)

更に本発明は、前記電解液が、更にビニレンカーボネート及びその誘導体の少なくとも1種を含むことが好ましい。

更に本発明は、前記電解質が、リチウム塩を含むことが好ましく、前記リチウム塩が、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiClO₄、LiAlCl₄及びLiN(C_kF_{2k+1}SO₂)_m(C_mF_{2m+1}SO₂)_k(k, mはそれぞれ独立して1又は2である)からなる群より選ばれた少なくとも1種のリチウム塩であることが好ましい。

【0029】

更に本発明は、前記非プロトン性溶媒が、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、γ-ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類及びこれらのフッ化誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の有機溶媒であることが好ましい。

【0030】

本発明は更に、前記二次電池がラミネート外装体により覆われた二次電池であることが好ましい。

【0031】

本明細書において、「ポリフルオロアルキレン基」、「ポリフルオロアルキル基」、「ポリフルオロアルコキシ基」はそれぞれ対応するアルキレン基、アルキル基、アルコキシ基の炭素原子に結合した水素原子が全てフッ素原子により置換されたものを表し、「フルオロアルキレン基」、「フルオロアルキル基」、「フルオロアルコキシ基」はそれぞれ対応するアルキレン基、アルキル基、アルコキシ基の炭素原子に結合した水素原子の一部がフッ素原子により置換されたものを表す。

【0032】

また、「置換フルオロアルキレン基」、「置換フルオロアルキル基」、「置換フルオロアルコキシ基」における「置換」とは炭素原子に結合した水素原子の少なくとも1つがフッ素以外の原子又は官能基に置換されていることを表す。そのフッ素以外の原子又は官能基としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、水酸基、または炭素数1～5のアルコキシ基、もしくはこれをハロゲン原子もしくは水酸基等で置換した基、もしくはこれらの基中に-SO₂-を導入した基(例えば、-OSO₂CH₂SO₂C₁)などとすることができます。この官能基中に炭素原子が含まれる場合、この炭素原子は「置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基」等の記載における「炭素数1～5」

の数には含まれないものとする。

【発明の効果】

【0033】

本発明によれば、正極中にスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を含み、鎖状のジスルホン化合物が含まれる二次電池用電解液を用いることにより、電極表面上に皮膜を形成して電解液中へのマンガン溶出を防止し、電解液の分解を抑制することができる。その結果、充放電効率に優れ、サイクル特性が良好で、容量維持率が高く、保存における抵抗上昇の抑制が可能な優れたリチウム二次電池を得ることができる。

【0034】

また、本発明によれば更に正極の電解液に接する部分に水素イオン捕捉剤を配置することによって、正極表面上に形成された皮膜と共に効果的に電解液中へのマンガン溶出を抑制することができる。この結果、より優れたサイクル特性及び容量維持率を有する二次電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

(二次電池)

図1に本発明に係る電池の一例について概略構造を示す。図1の二次電池は正極集電体11と、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る正極活物質を含有する層12と、リチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を含有する層13と、負極集電体14と、電解液15、およびこれを含むセパレータ16から構成されている。

【0036】

(集電体)

正極集電体11としてはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金などを用いることができ、負極集電体14としては銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金を用いることができる。

【0037】

(セパレータ)

セパレータ16としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムが好ましく用いられる。

【0038】

(負極)

負極活物質はリチウム金属または炭素材料などのリチウムを吸蔵、放出できる材料により構成されている。炭素材料としては、リチウムを吸蔵する黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなど、あるいはこれらの複合物を用いることができる。負極活物質としてリチウム金属を用いる場合には融液冷却方式、液体急冷方式、アトマイズ方式、真空蒸着方式、スパッタリング方式、プラズマCVD方式、光CVD方式、熱CVD方式、ゾルゲル方式、などの適宜な方式により負極となる層13を得ることができる。また、炭素材料の場合には、カーボンとポリビニリデンフルオライド(PVDF)等の接着剤を混合し、NMP等の溶剤中に分散混練し、これを銅箔等の基体上に塗布するなどの方法や、蒸着法、CVD法、スパッタリング法などの方法により負極となる層13を得ることができる。

【0039】

(正極)

正極活物質としてはスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を用いる。具体的には $L_i(M_{x}Mn_{1-x})_2(O_{1-y}F_y)_4$ （ただしMはLi, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, In, Sn, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Ta, 及びPbよりなる群から選択された少なくとも1種の元素、 $0 \leq x \leq 0.118$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.1$ ）を用いることが好ましい。この中でも特に $L_i(Li_{0.08}Mn_{0.92})_2O_4$ を用いることが好ましい。これらの材料と一般式(1)で表される添加剤とを併用して用いることで、保好ましい。

存後の抵抗上昇、保存後のリカバリー容量の劣化、サイクル特性の劣化を効果的に抑制できる。これは、これらの材料と一般式（1）で表される添加剤との相互作用により電極表面に安定した皮膜が形成され、マンガンの溶出が効果的に抑制できるためと考えられる。

【0040】

これらに加えて正極中に更に水素イオン捕捉剤であるリチウム・ニッケル複合酸化物を混合することにより、より効果的にマンガンの溶出が抑制できる。これは、マンガン溶出の原因の一つと考えられている水素イオンをリチウム・ニッケル複合酸化物が捕捉することで添加剤により形成された皮膜と協働して、マンガン溶出を抑制するためと考えられる。また、更に電解液の pH 上昇を抑制できるため、水素イオンによる皮膜への悪影響を防ぐことができるためと考えられる。水素イオン捕捉剤としては $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を用いることが好ましい。

【0041】

このような水素イオン捕捉効果を有するリチウム・ニッケル複合酸化物としては、比表面積 X_a (m^2/g) が $0.1 \leq X_a \leq 3.0$ であるもの、もしくは D_{50} 粒径が $40 \mu\text{m}$ 以下、 $1 \mu\text{m}$ 以上であるリチウム・ニッケル複合酸化物が好適に用いられる。なお、比表面積 X_a (m^2/g) は BET 式表面積測定装置によって測定する。

【0042】

ここで、リチウム・ニッケル複合酸化物が、正極活物質である、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物に対して、重量比率を [スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物] : [リチウム・ニッケル複合酸化物] = (100-a) : a で表したとき、 $3 < a \leq 4.5$ であると、水素イオン捕捉効果を最もよく発現するために好ましい。

【0043】

また、正極中に $\text{Li}(\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{1-b-c})\text{O}_2$ (b は $0 \leq b \leq 2/3$ 、 c は $0 \leq c \leq 2/3$ 、ただし、 $b+c \leq 2/3$) が混合されることで、従来のスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を単独で用いた場合よりも高容量化が期待できる。これは、 $\text{Li}(\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{1-b-c})\text{O}_2$ が本質的に有する活物質容量が大きいためと考えられる ($\text{Li}(\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{1-b-c})\text{O}_2$ では対 Li 金属負極時に上限電圧 4.3 V で 160 mA h/g 以上。一方、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物は、対 Li 金属負極時に下限電圧 3.0 V かつ上限電圧 4.3 V で理論的な限界値が 148 mA h/g)。その場合、 $\text{Li}(\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{1-b-c})\text{O}_2$ が、正極活物質であるリチウムマンガン複合酸化物に対して、重量比率を [リチウムマンガン複合酸化物] : [$\text{Li}(\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{1-b-c})\text{O}_2$] = (100-d) : d で表したとき、 $3 < d \leq 4.5$ であることで最も安定に、高容量化を達成することができる。

【0044】

本明細書において用いられる材料（正極活物質）は、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の中で、 4.3 V 以上に充放電領域を有さない材料と表現することが出来る。図2は本発明のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用い、負極に金属リチウム、電解液は電解質として 1 M LiPF_6 を含む $\text{EC/DEC} = 30/70$ (体積比)、充電電流レート $1/40\text{ C}$ で行った充放電試験の一例を示したものである。本発明で「 4.3 V 以上に充放電領域を有さない」とは、このような充放電試験を行った場合に、図2に示されるように 4.3 V 未満の充放電領域でしか安定的な充放電を行えないことを表す。

【0045】

本発明の正極活物質としては例えば、 4.2 V 以上に充放電領域を有さないもの (4.2 V 未満にのみ充放電領域を有するもの) や 4.1 V 以上に充放電領域を有さないもの (4.1 V 未満にのみ充放電領域を有するもの) を用いることができる。典型的には、 4.0 V の充放電領域において安定的に充放電を行うことができるものを用いることができる。これらの範囲内に充放電領域を有する正極活物質を用いて充放電を行うことにより、より膜の安定性を向上させ、サイクル特性に優れた二次電池とすることができる。

【0046】

さらに、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の表面もしくは表面近傍に、例えビスマス酸化物、あるいはビスマスマンガン複合酸化物などのビスマス化合物を有することで、溶出したマンガンを正極上に析出することが可能となるため、さらなるサイクル特性向上の効果が期待できる。ビスマス化合物としては、 Bi_2O_3 、 BiMnO_3 などを用いることができる。これらのビスマス化合物は電解液中に溶出したマンガンと効果的に反応してマンガンを正極上に析出させることができる。

【0047】

選択された正極活物質を用い、カーボンブラック等の導電性物質、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)等の結着剤とともにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤中に分散混練し、これをアルミニウム箔等の基体上に塗布するなどの方法により正極となる層12を得ることができる。

【0048】

(電解液)

電解液15は電解質、非プロトン性溶媒と添加剤とを少なくとも有する。

【0049】

(電解質)

電解質は、リチウム二次電池の場合にはリチウム塩を用い、これを非プロトン性溶媒中に溶解させる。リチウム塩としては、リチウムイミド塩、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiC_1O_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 などがあげられる。この中でも特に LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。リチウムイミド塩としては $\text{LiN}(\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2$) (k, m はそれぞれ独立して1又は2である) が挙げられる。これらは単独で、又は複数種を組み合わせて用いることができる。これらのリチウム塩を含むことで高エネルギー密度を達成することができる。

【0050】

(非プロトン性溶媒)

また非プロトン性電解液としては、環状カーボネット類、鎖状カーボネット類、脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類およびそれらのフッ化誘導体の有機溶媒から選ばれた少なくとも1種類の有機溶媒を用いる。より具体的には、

環状カーボネット類：プロピレンカーボネット（以下、PCと略記。）、エチレンカーボネット（以下、ECと略記。）、ブチレンカーボネット（BC）、およびこれらの誘導体
 鎖状カーボネット類：ジメチルカーボネット（DMC）、ジエチルカーボネット（以下、DECと略記。）、エチルメチルカーボネット（EMC）、ジプロピルカーボネット（DPC）、およびこれらの誘導体

脂肪族カルボン酸エステル類：ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル、およびこれらの誘導体

γ -ラクトン類： γ -ブチロラクトン、およびこれらの誘導体

環状エーテル類：テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、およびこれらの誘導体

鎖状エーテル類：1, 2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）、ジエチルエーテル、およびこれらの誘導体

その他：ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、アニソール、N-メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステル

これらを一種又は二種以上を混合して使用することができる。

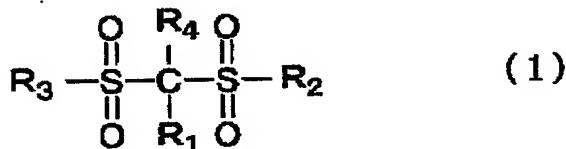
【0051】

(添加剤)

添加剤としては、一般式(1)で示した鎖状のジスルホン酸エステルを用いる。

【0052】

【化4】



【0053】

(但し、上記一般式(1)において、R₁およびR₄は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキル基、炭素数1～5のポリフルオロアルキル基、-SO₂X₁ (X₁は置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基)、-SY₁ (Y₁は置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基)、-COZ (Zは水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基)、及びハロゲン原子、から選ばれる原子または基を示す。R₂およびR₃は、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェノキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキル基、炭素数1～5のポリフルオロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルコキシ基、炭素数1～5のポリフルオロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、-NX₂X₃ (X₂及びX₃は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基)、及び-NY₂C(=O)NY₃Y₄ (Y₂～Y₄は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基)、から選ばれる原子または基を示す。)

一般式(1)によって示される化合物は、非環式化合物であり合成時に環化反応を伴わず、例えば非特許文献1～4を用いて合成が可能である。また、特許文献9に示されるスルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステルの合成の副生成物として得ることもできる。このように、一般式(1)で示される化合物は合成の工程が容易であるため、安価な電解液を提供できる利点がある。

【0054】

前記一般式(1)のR₁およびR₄の好ましい分子構造としては、電極上でおこる反応性皮膜の形成の容易性、化合物の安定性、取り扱いの容易性、溶媒への溶解性、化合物の合成の容易性、価格などの観点から、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、及び-SO₂X₁ (X₁は置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基)から選ばれる原子又は基が好ましく、それぞれ独立して水素原子又は無置換の炭素数1～5のアルキル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。R₁およびR₄特に好ましい形態としては、R₁およびR₄が水素原子の場合である。R₁とR₄が水素原子であると、二つのスルホニル基で挟まれたメチレン部位が活性化し、電極上の反応皮膜を形成しやすくなるためである。

【0055】

また、R₂およびR₃において、化合物の安定性、化合物の合成の容易性、溶媒への溶解性、価格などの観点から、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェノキシ基、水酸基、ハロゲン原子、及び-NX₂X₃ (X₂及びX₃は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基)、から選ばれる原子又は基が好ましく、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基又は置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルコキシ基がより好ましく、さらに好ましくはR₂とR₃のどちらか一方または両方が置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルコキシ基である。また、同様の理由から、上記置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基としてはメチル基又はエチル基が良く、上記置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルコキシ基としてはメトキシ基又はエトキシ基が良い。

【0056】

一般式（1）の化合物は、スルホニル基を二つ有しており LUMO が小さく、電解液中の溶媒分子、モノスルホン酸エステルよりも LUMO が小さい値を持つので還元され易い。例えば下記表1に示す化合物No. 1 の LUMO は半経験的分子軌道計算によると -0.86 eV と小さい。そのため環状カーボネートや鎖状カーボネートからなる溶媒（LUMO：約 1.2 eV）より先に化合物No. 1 の還元皮膜が負極に形成され溶媒分子の分解抑制する役割を担うと考えられる。溶媒分子の分解を抑制するため高抵抗性の溶媒分子の分解皮膜が負極上に形成されにくくなるため抵抗上昇の抑制やサイクル特性の向上が期待できる。また、炭素原子に電子吸引性のスルホニル基が二つ結合した形になっており、炭素原子の活性化によって電極上で皮膜が形成され易いことも考えられる。更に、活性メチレンが脱プロトン化することで生じるカルボアニオンは Li⁺ を配位したり、正極上で反応し皮膜を形成したりすることが考えられる。

【0057】

本発明ではスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を用い、一般式（1）で示される材料を電解液中に添加することにより正極表面に皮膜を形成し、電解液の分解抑制、抵抗性物質の堆積を阻害するため抵抗上昇を抑制し、さらにマンガンの溶出を抑制するものと考えられる。また上記皮膜により放電末期における内部インピーダンスの増加を抑制するため、サイクル特性の改善に効果的であると考えられる。

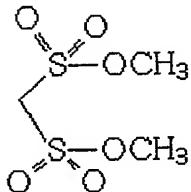
【0058】

以下に一般式（1）の具体例を示すが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

○ 【0059】

【化5】

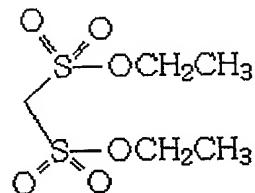
化合物No. 1



【0060】

【化6】

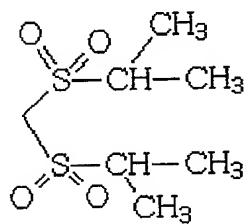
化合物No. 2



【0061】

【化7】

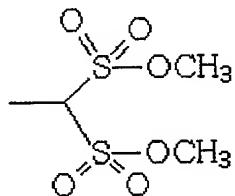
化合物No. 3



【0062】

【化8】

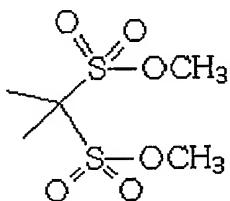
化合物No. 4



【0063】

【化9】

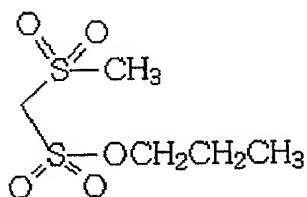
化合物No. 5



【0064】

【化10】

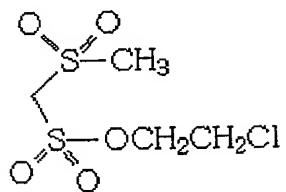
化合物No. 6



【0065】

【化11】

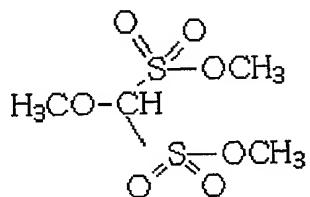
化合物No. 7



【0066】

【化12】

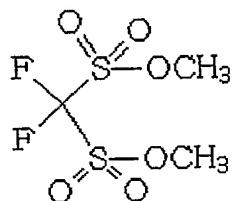
化合物No. 8



【0067】

【化13】

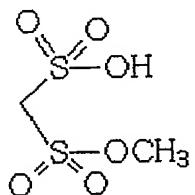
化合物No. 9



【0068】

【化14】

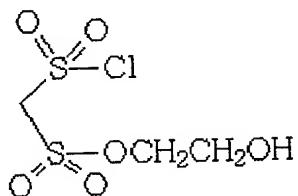
化合物No. 10



【0069】

【化15】

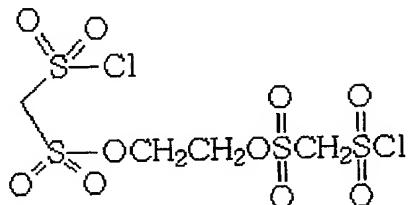
化合物No. 11



【0070】

【化16】

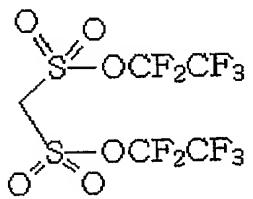
化合物No. 12



【0071】

【化17】

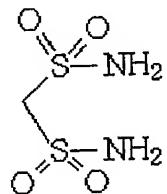
化合物No. 13



【0072】

【化18】

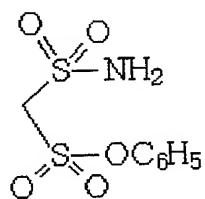
化合物No. 14



【0073】

【化19】

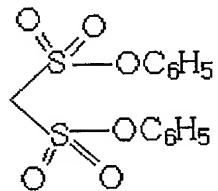
化合物No. 15



【0074】

【化20】

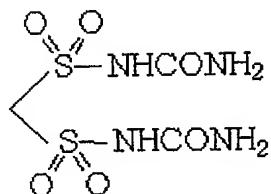
化合物No. 16



【0075】

【化21】

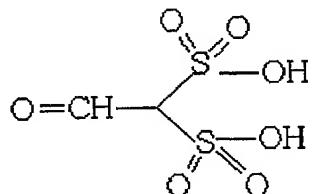
化合物No. 17



【0076】

【化22】

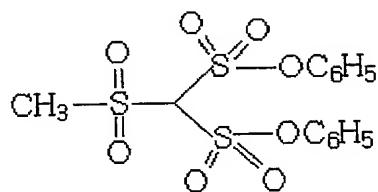
化合物No. 18



【0077】

【化23】

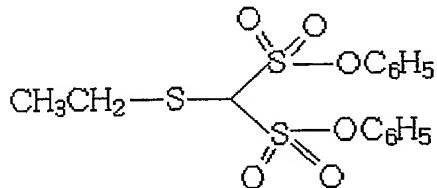
化合物No. 19



【0078】

【化24】

化合物No. 20



【0079】

一般式(1)で表される化合物は、特に限定されないが電解液中に0.1質量%以上5.0質量%以下含まれることが好ましい。0.1質量%未満では電極表面での電気化学反応による皮膜形成に十分効果が発揮されない場合がある。また、5.0質量%を越えると溶解しにくくなるだけでなく電解液の粘性を大きくしてしまう場合がある。本発明においてより好ましくは、0.5質量%～3.0質量%の範囲で添加するとより十分な皮膜効果が得られる。

【0080】

一般式(1)に示す化合物は、単独或いは2種類以上を組み合わせて用いてもよい。2種類以上を組み合わせて用いる場合、特に限定されないが電極との皮膜形成の容易性の観点から少なくとも一つは活性メチレン基を有する化合物（すなわちR₁及びR₄が水素の化合物）が含まれることが有効である。具体的組み合わせとしては、前記化合物No. 1（活性メチレン基を有する化合物）と化合物No. 5の化合物である。

【0081】

電解液に一般式(1)の化合物を2種類以上添加させる場合、電解液に占める割合は特に限定されないが前述と同様な理由により、2種類合わせて0.1質量%以上5.0質量%以下が好ましい。また、一般式(1)の化合物を2種類以上添加する場合、一般式(1)の化合物の全質量に対する各化合物の比率としては特に限定されるものではないが、最も少ない化合物の割合が5質量%、最も多い化合物の割合が95質量%とすることが好ましい。

【0082】

更に、一般式(1)の化合物を含む電解液中に、環式モノスルホン酸エステル、スルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステル、アルカンスルホン酸無水物、スルホレン化合物の内、少なくとも一種が含まれる電解液を用いることにも有効である。

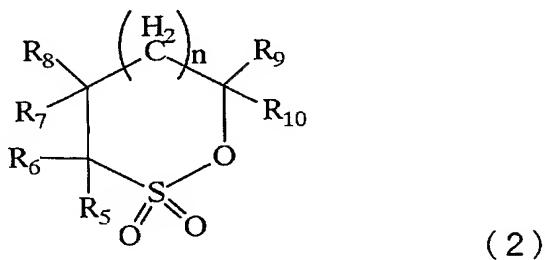
【0083】

環式モノスルホン酸エステルとしては下記一般式(2)で示される化合物があげられる。

◦

【0084】

【化25】



【0085】

(但し、上記一般式(2)において、nは0以上2以下の整数である。また、R₅～R₁₀は、それぞれ独立して水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～12のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～6のフルオロアルキル基、及び炭素数1～6のポリフルオロアルキル基、から選ばれる原子または基を示す。)

上記一般式(2)で示される化合物において、化合物の安定性、化合物の合成の容易性、溶媒への溶解性、価格などの観点から、nは0または1が好ましく、R₅～R₁₀は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～12のアルキル基、及び炭素数1～5のポリフルオロアルキル基、から選ばれる原子又は基が好ましく、それ各自立して、水素原子、または炭素数1～5のポリフルオロアルキル基がより好ましい。さらにして、水素原子、または炭素数1～5のポリフルオロアルキル基がより好ましい。さらには、R₅～R₁₀の全てが水素原子、またはR₅～R₁₀の1つもしくは2つが炭素数1～5のポリフルオロアルキル基で他が水素原子である。上記の炭素数1～5のポリフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基が好ましい。

【0086】

具体的には、1, 3-プロパンスルトン(1, 3-PS)、α-トリフルオロメチル-γ-スルトン、β-トリフルオロメチル-γ-スルトン、γ-トリフルオロメチル-γ-スルトン、α-メチル-γ-スルトン、α, β-ジ(トリフルオロメチル)-γ-スルトン、α, α-ジ(トリフルオロメチル)-γ-スルトン、α-ウンデカフルオロベンチル-γ-スルトン、α-ヘプタフルオロプロピル-γ-スルトン、1, 4-ブタンスルトン(1, 4-B S)などがあげられる。

【0087】

中でも1, 3-プロパンスルトン(1, 3-PS)はリチウムイオン二次電池の負極上での分解皮膜を形成すると考えられている。1, 3-PSのLUMOは0.07 eVであり、本発明の化合物No. 1のそれ(-0.86 eV)よりも大きい。例えば本発明の化合物No. 1と1, 3-PSとを電解液に添加し、充電した場合、先ず化合物No. 1の物質が負極に皮膜を形成し、次に1, 3-PSが皮膜を形成することが考えられる。充電初期には負極表面のある部分と化合物No. 1が主に反応するが、化合物No. 1と反応しなかった部分(溶媒分子と反応する可能性がある部分)での充電が進行して1, 3-PSと反応し、結果として化合物No. 1と1, 3-PSとの複合皮膜が形成され、更なる抵抗上昇の抑制効果、電池の膨れ抑制などが期待できる。

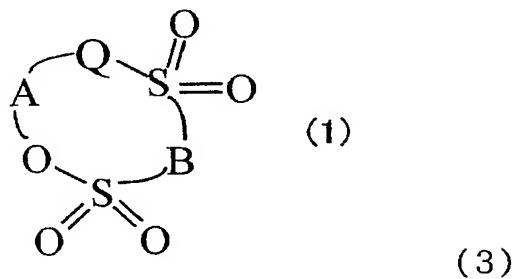
【0088】

一般式(2)の化合物を電解液に添加する場合、その電解液中の含量は特に限定されるものではないが、電解液中に0.5質量%以上10.0質量%以下含まれることが好ましい。0.5質量%未満では電極表面での電気化学反応による皮膜形成に十分効果が発揮されない場合がある。10.0質量%を越えると電解液の粘性を大きくしてしまう場合がある。また、一般式(1)及び一般式(2)の化合物中の一般式(2)の比率としては、それ各自般式(1)の化合物と一般式(2)の化合物を合わせた全質量に対して10～90質量%が好ましい。

【0089】

スルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステルとしては下記一般式(3)で示される化合物があげられる。

【0090】
【化26】



【0091】

(但し、上記一般式(3)において、Qは酸素原子、メチレン基または単結合、Aは、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基、カルボニル基、スルフィニル基、炭素数1～5のポリフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、炭素数1～5のポリフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、及び置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、から選ばれる基を示す。Bは、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～5のポリフルオロアルキレン基、及び置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキレン基から選ばれる基を示す。)

上記一般式(3)で示される化合物において、化合物の安定性、化合物の合成の容易性、溶媒への溶解性、価格などの観点から、Aは、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～5のポリフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、炭素数1～5のポリフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、及び置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、から選ばれる基が好ましい。置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～5のポリフルオロアルキレン基、および置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキレン基、から選ばれる基がより好ましく、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基、エチレン基又は2,2-プロパンジイル基が特に好ましい。上記の炭素数1～5のフルオロアルキレン基は、メチレン基とジフルオロメチレン基を含むことが好ましく、メチレン基とジフルオロメチレン基とで構成されていることがより好ましい。

【0092】

また、同様の理由から、Bは炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、メチレン基、1,1-エタンジイル基、または2,2-プロパンジイル基がより好ましい。

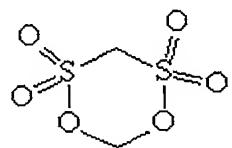
【0093】

これらのスルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステルは、特許文献10に開示されているものである。一般式(3)に示す具体的な化合物を下記に列挙するがこれらに限定されるものではない。

【0094】

【化27】

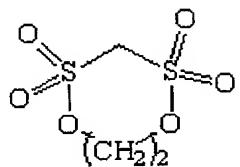
化合物No. 21 (メチレンメタンジスルホン酸エステル: MMD S)



【0095】

【化28】

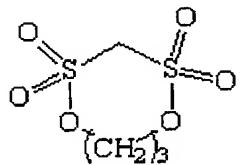
化合物No. 22



【0096】

【化29】

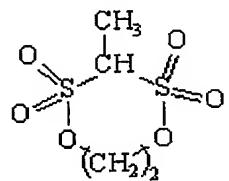
化合物No. 23



【0097】

【化30】

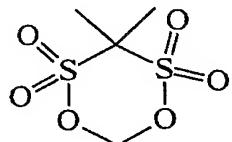
化合物No. 24



【0098】

【化31】

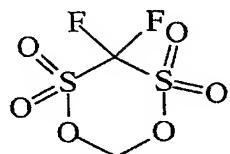
化合物No. 25



【0099】

【化32】

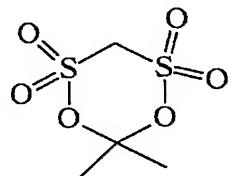
化合物No. 26



【0100】

【化33】

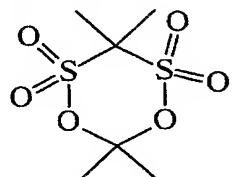
化合物No. 27



【0101】

【化34】

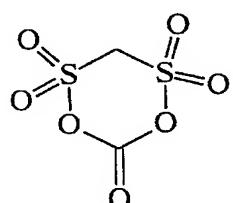
化合物No. 28



【0102】

【化35】

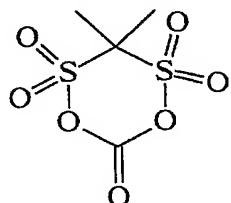
化合物No. 29



【0103】

【化36】

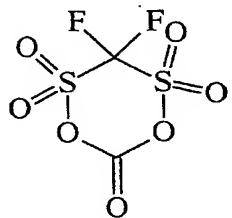
化合物No. 30



【0104】

【化37】

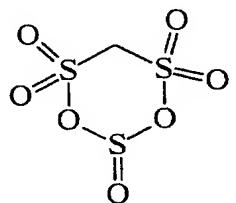
化合物No. 31



【0105】

【化38】

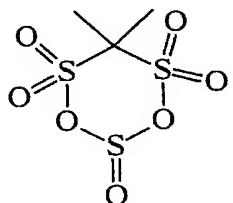
化合物No. 32



【0106】

【化39】

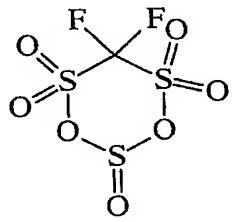
化合物No. 33



【0107】

【化40】

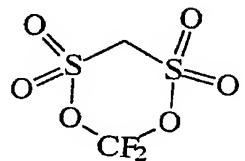
化合物No. 34



【0108】

【化41】

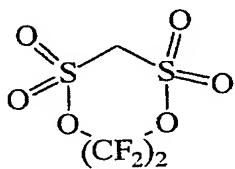
化合物No. 35



【0109】

【化4 2】

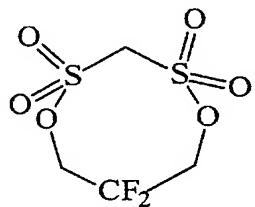
化合物No. 36



【0 1 1 0】

【化4 3】

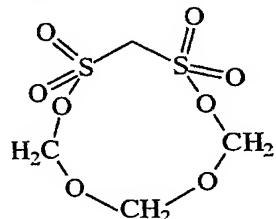
化合物No. 37



【0 1 1 1】

【化4 4】

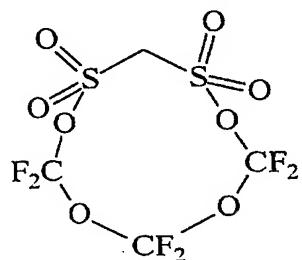
化合物No. 38



【0 1 1 2】

【化4 5】

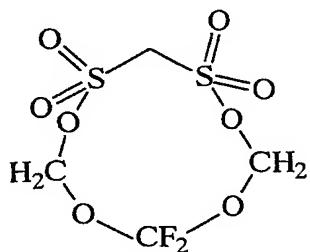
化合物No. 39



【0 1 1 3】

【化4 6】

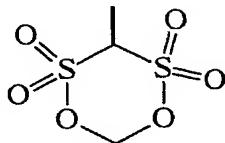
化合物No. 40



【0114】

【化47】

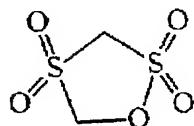
化合物No. 41



【0115】

【化48】

化合物No. 42



【0116】

これらの化合物は本発明の一般式（1）の化合物と同準位のLUMOを有し、且つスルホニル基を二つ以上有するため、例えば化合物No. 1と化合物No. 21(MMDS)の物質とを電解液に添加すると、充電初期に高イオン伝導性の複合皮膜が形成され易い。MMDSは環状の化合物であり開環することで負極と反応し皮膜を形成しやすい化合物であると考えられる。

【0117】

MMDSが負極上でかなり選択的に皮膜形成に寄与するすれば、化合物No. 1の物質は負極上での皮膜形成確率が減少し、正極上での反応確率が高くなり正極上での皮膜形成が達成される。その結果、正極上での溶媒分解抑制が期待できる。

【0118】

一般式（3）の化合物を電解液に添加する場合、一般式（3）の化合物の電解液中の含量は特に限定されるものではないが、電解液中に0.5質量%以上10.0質量%以下含まれることが好ましい。0.5質量%未満では電極表面での電気化学反応による皮膜形成に十分効果が発揮されない場合がある。10.0質量%を越えると電解液の粘性を大きくしてしまう場合がある。一般式（1）と一般式（3）中の、一般式（3）の化合物の比率としては、一般式（1）及び一般式（3）の化合物の全質量の10～90質量%が好ましい。また、これに加えて一般式（2）の化合物を用いる場合には、一般式（1）、一般式（2）及び一般式（3）の化合物の全質量の10～90質量%が好ましい。

【0119】

本発明では、場合によっては前記電解液中にビニレンカーボネート（VC）及びその誘導体の少なくとも一種を添加することができる。ビニレンカーボネート（VC）及びその誘導体の少なくとも一種を添加することで更にサイクル特性の改善を図ることができる。VCのLUMOは0.09eVであり一般式（1）の化合物よりも還元反応を受けにくい、初期の充放電で還元反応を受けて消費することなく長期に渡って電解液に存在すると考えられる。そのため、充放電サイクル時に徐々に消費されることでサイクル特性向上に寄与することができる。前記ビニレンカーボネート及びその誘導体の少なくとも一種を電解液の添加剤として使用する場合には、電解液中に0.05質量%～3.0質量%含ませることで効果が得られる。

【0120】

一般式（1）の化合物とVC、一般式（1）の化合物とそれ以外の添加剤と更にVCを電解液に添加する場合、VCの電解液全体に占める割合は特に限定されるものではないが

0.5質量%～10.0質量%が好ましい。0.5質量%未満では電極表面での電気化学反応による皮膜形成に十分効果が発揮されない場合がある。10.0質量%を越えると電解液の粘性を大きくしてしまう場合がある。

【0121】

本発明の電解液は、一般式(1)で表される化合物を電解液にあらかじめ添加・溶解することによりもたらされる。この電解液に適宜その他の添加材料(環式モノスルホン酸エステル、スルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステル、スルホラン、アルカンスルホン酸無水物、スルホレン化合物あるいはビニレンカーボネート化合物)を加えることにより、所望の電解液を得ることができる。

【0122】

本発明に係る二次電池の形状としては、特に制限はないが、例えば、円筒型、角型、コイン型、ラミネート型などがあげられる。この中でラミネート型とは合成樹脂と金属箔との積層体からなる可撓性フィルム等よりなる外装体によって封口された形状を有するものであり、円筒型、角型、コイン型等の電池缶よりなる外装体に封入したものと比して内圧の上昇による影響を受けやすく、従って電極と電解液との界面との化学反応の制御がより重要となる。本発明による一般式(1)で表される鎖状のジスルホン化合物を含有する二次電池であれば、ラミネート型の電池であっても抵抗上昇の抑制や電池の膨れ(ガス発生及び内圧の上昇)を抑制することが可能である。従って、自動車用途など大型のリチウムイオン二次電池においても、安全性や長期信頼性を確保することが可能となる。

【0123】

本発明に係るリチウム二次電池は、乾燥空気または不活性ガス雰囲気において、負極13および正極12を、セパレータ16を介して積層、あるいは積層したものを捲回した後に、外装体に挿入し、一般式(1)で表される化合物を含む電解液を含浸させた後、電池外装体を封止することで得られる。封止前または封止後に、電池を充電することにより、前記電極上の皮膜を形成させることで本発明の効果を得ることが可能である。

【実施例】

【0124】

【製法】

初めに、本発明の正極活物質としての役割を果たすスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物について説明する。リチウムマンガン複合酸化物は、スピネル構造であれば $[Li] / [Mn]$ 比が0.5(すなわち $LiMn_2O_4$)である必要はなく、 Li リッチな比率であったり、他の元素によって置換されていても構わない。(典型的には $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ 、 $x > 0$)。

【0125】

同様に、リチウムマンガン複合酸化物がスピネル構造であれば、 $[Li + Mn] / [O]$ 比が、0.75である必要は無い。

【0126】

また、正極電極を作製するまでのスラリー形成の容易さや、電池反応の均一性を考慮すると、リチウムマンガン複合酸化物の粒径はD₅₀粒径で通常0.5～30μmである。このようなりチウムマンガン複合酸化物は、次のようにして製造することができる。

【0127】

Li原料としては、例えば炭酸リチウム、酸化リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウム等のリチウム化合物を用いることができ、Mn原料として例えば電解二酸化マンガン(EMD)、Mn₂O₃、Mn₃O₄、化学二酸化マンガン(CMD)等の種々のMn酸化物、炭酸マンガンや亜硫酸マンガン等のマンガン塩などのマンガン化合物を用いることができる。しかし、LiとMnの組成比の確保の容易さ、目的粒径確保の容易さ、工業的に大量合成する際のプロセス・取り扱いの簡便さ、有害物質の発生の有無、および、コスト等を考慮すると、電解二酸化マンガンと炭酸リチウムの組み合わせが好ましい。

【0128】

出発原料を混合する前段階として、リチウム原料およびマンガン原料を必要に応じて粉
出証特2004-3111883

碎し、適当な粒径にそろえることが好ましい。Mn原料の粒径は、通常1~70μm、好ましくは0.5~30μmである。また、Li源の粒径は、通常10μm以下、好ましくは5μm以下、最も好ましくは3μm以下である。

【0129】

リチウムマンガン複合酸化物の生成反応は、固相表面で反応が進行するため、Li源とMn源の混合が不十分であったり、粒径が粗すぎたりすると、所望の組成および構造のリチウムマンガン複合酸化物が得られない場合がある。例えば、スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を製造する際に、Li源とMn源の混合が不十分であったり、粒径が大きすぎたりすると、Mn₂O₃、Mn₃O₄、Li₂MnO₃、Li₂Mn₄O₉、Li₄Mn₅O₁₂のような酸化物相が生成することがあり、スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物より、電池電圧が低下したり、エネルギー密度が低下したりすることがある。従って所望の組成および構造のリチウムマンガン複合酸化物を得るためにには、上記のような粒径の原料を用い、Li原料およびMn原料の接触面積を増大させ、反応の均一性を高めることが好ましい。そこで粒径制御や、混合粉の造粒を行っても良い。また、原料の粒径の制御を行うと、目的粒径のリチウムマンガン複合酸化物を容易に得ることができる。

【0130】

次に、Li/Mnのモル比が目的とするリチウムマンガン複合酸化物の組成比に合うよう、原料を秤り取り、十分に混合した後、酸素雰囲気で焼成する。焼成雰囲気は純酸素を用いても良く、また窒素、アルゴン等の不活性ガスと酸素との混合ガスを用いても良い。このときの酸素分圧は、50~760torr程度である。

【0131】

焼成温度は、通常400~1000℃であるが、所望の相が得られるように適宜選択する。例えば、スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を製造する場合、焼成温度が高すぎると、Mn₂O₃やLi₂MnO₃等の目的としない相が生成混入し、電池電圧およびエネルギー密度が十分でない場合がある。また、焼成温度が低すぎると、酸素が相対的に過剰になったり、粉体密度が小さくなったりし、高容量の実現には好ましくない場合もある。従って、スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を製造する場合、焼成温度は、好ましくは600~900℃、最も好ましくは700~850℃である。

【0132】

焼成時間は、適宜調整することができるが、通常6~100時間、好ましくは12~48時間である。冷却速度は、適宜調整できるが、最終焼成処理の際は急冷しない方が好ましく、例えば100℃/h以下程度の冷却速度とすることが好ましい。

【0133】

さらには、このようにして得られたリチウムマンガン複合酸化物の粉体を、必要に応じて分級し、粒径をそろえることが望ましい。

【0134】

続いて、Bi元素の化合物を、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の表面、あるいは表面近傍に存在させる技術について述べる。上記により得られたリチウムマンガン複合酸化物に対し、例えば水酸化ビスマスのような、Bi元素の化合物原料を、質量比で、(Bi₂O₃) / (リチウムマンガン複合酸化物 + [Bi₂O₃]) = 0.005~0.05となるように、混合し、焼成し、分級することで、本発明の正極活物質を得る。ここで、質量比の計算に、原料ではなく、Bi₂O₃を用いるのは、熱処理後のBiの状態として、Bi₂O₃が主な状態であるからである。合成の際、化合物原料としては、Bi元素の水酸化物、硝酸塩化合物、酸化物などが挙げられるが、水酸化物が好ましい。

【0135】

また、原料は、特性改善の効果を挙げるために、前処理として十分に細かくしておかなければならない。具体的には、平均粒径が1μm以下、最大粒径が3μm以下のものが望ましい。焼成温度も最適化する必要がある。焼成温度が低すぎると、リチウムマンガン複合酸化物の表面近傍での部分的な反応が進まず、リチウムマンガン複合酸化物と、Bi元素の化合物原料の混合物のままとなる。また、焼成温度が高すぎると、リチウムマンガン

複合酸化物の分解反応が進み、 Li_2MnO_3 を生成してしまう。 Li_2MnO_3 は充放電に寄与しないため、非常に好ましくない。よって、反応温度は、550°C以上、リチウムマンガン複合酸化物の分解反応温度以下としなければならない。

【0136】

なお、分解反応温度は、 Li/Mn のモル比によって異なるが、一例をあげると、 $\text{Li}/\text{Mn} = 0.5$ の場合、約850°Cで、 $\text{Li}/\text{Mn} = 0.625$ の場合、約620°Cである。上記の範囲内では、 Li/Mn 比が大きいほど、分解反応温度は低くなる。

【0137】

上記の手法のように、適切な原料を用い、適切な焼成温度で、 Bi 元素の化合物を、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の表面、あるいは表面近傍に存在させたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を、以下において、「表面処理スピネル」と略記する。この表面処理スピネルは、以下の特徴を有する。

【0138】

(1) 一般的なXRD測定法とリートベルト解析から、表面処理スピネルの格子定数を求めたところ、格子定数の変化はほとんど見られなかった。すなわち、多くの Bi 元素は、格子内に入り込んでいない（固溶体を形成していない）ことが分かった。しかし、XRD測定によると、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物に加え、 Bi 元素の酸化物のピークと僅かながらであるが、 $\text{Bi}-\text{Mn}$ の複合酸化物に特徴的なピークが見られた。格子には入らないが、表面近傍の Mn と若干反応している可能性が高いものと考えられる。いずれにせよ、表面処理スピネルは、表面、あるいは、表面近傍に、 Bi 元素の酸化物、 $\text{Bi}-\text{Mn}$ 複合酸化物を有していることが分かった。

【0139】

(2) 一般的なEDX測定によって、元素の分布状態を見た所、各元素は局所的に存在しておらず、均一に分布していた。

【0140】

(3) 以上、二点から判断すると、 Bi 元素の化合物は、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の表面、あるいは表面近傍に存在しているものと推定された。

【0141】

(4) サブミクロンスケールまで粉碎した原料は、表面積が大きい。よって、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の表面付近に均一に分散し、表面での何らかの反応をしやすいものと考える。

【0142】

(5) なお、特性を評価した結果、表面処理スピネルと、 Bi 元素の酸化物を単に正極に混合したものとは、異なる特性を示した。すなわち、 Bi 元素の酸化物を単に正極に混じただけでセルを作製し評価すると、混合した量に対応し、容量が減少し、サイクル特性等にはほとんど変化が見られない。言い換えると、いわゆる不純物のような役割となり、特性に影響を与えない。よって、混合・熱処理をすることによって、表面処理スピネルと単に Bi 元素の酸化物を正極に混合したものとは、異なる結晶状態になっているものと考えられる。

【0143】

本発明の非水電解液二次電池に用いられる正極電極は、このような表面処理スピネルと、場合によっては水素イオン捕捉剤とを混合したものを正極活性物質として用いても良い。

【0144】

(電池の作製)

表1～3記載の正極活性物質および導電性付与剤を乾式混合し、バインダーであるPVD Fを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に均一に分散させスラリーを作製した。導電性付与剤としてはカーボンブラックを用いた。そのスラリーを正極集電体となるアルミニウム箔(ラミネート型の場合には25μm)上に塗布後、NMPを蒸発させることにより正極シートとした。正極中の固形分比率は正極活性物質：導電性付与剤：PVD F=80:10:10(質量%)とした。

【0145】

一方、負極活物質が炭素材料よりなる場合、カーボン：P V D F = 9 0 : 1 0 (質量%) の比率となるように混合しN M Pに分散させ、負極集電体14となる銅箔(ラミネート型の場合には $20\ \mu m$)上に塗布して作製した。

【0146】

電解質溶液15は、表1～3に記載の溶媒、電解質としての1m o l/LのL i P F 6 、表1～3に記載の添加剤を溶解したものを用いた。

【0147】

その後、負極と正極とをポリエチレンからなるセパレータ16を介して積層し、アルミニウムラミネートフィルム型二次電池(実施例1～32)を作製した。アルミニウムラミネートフィルム型二次電池の場合、用いたラミネートフィルムはポリプロピレン樹脂(封着層、厚み $70\ \mu m$)、ポリエチレンテレフタレート($20\ \mu m$)、アルミニウム($50\ \mu m$)、ポリエチレンテレフタレート($20\ \mu m$)の順に積層した構造を有する。これを所定の大きさに2枚切り出し、その一部分に上記の積層電極体の大きさに合った底面部分と側面部分とを有する凹部を形成し、これらを対向させて上記の積層電極体を包み込み、周囲を熱融着させてフィルム外装電池を作製した。最後の1辺を熱融着封口する前に電解液を積層電極体に含浸させた。

【0148】**(充放電サイクル試験)**

負極活物質として非晶質炭素を用い、正極活物質としてスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を用いて、充電レート1C、放電レート1Cで、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5Vとした。容量維持率(%)は500サイクル後の放電容量(mA h)を、10サイクル目の放電容量(mA h)で割った値である。

【0149】**(保存特性試験)**

放電深度50%(45°C)での60日間保存後の抵抗上昇率(初期(保存開始時)の抵抗値を1とした場合の保存後の抵抗値の比:充放電条件は上記充放電サイクル試験と同様)によって、保存特性の測定を行った。

【0150】**(充放電試験)**

図2の方法で安定的に充放電を行える電圧の上限を測定した。

【0151】

【表1】

	リチウムマンガン 複合酸化物 (充放電試験 における上限電圧: V)	正極への 添加成分 (質量%)	負極 活物質	電解液中の 添加剤の種 類及び組成 (質量%)	溶媒 (体積比)	セル 形状
実施例1	Li $(\text{Li}_{0.01}\text{Mn}_{0.99})_2\text{O}_4$ 4.13V	なし	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例2	Li $(\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.95})_2\text{O}_4$ 3.97V	なし	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例3	Li $(\text{Li}_{0.07}\text{Mn}_{0.93})_2\text{O}_4$ 3.99V	なし	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例4	Li $(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	なし	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例5	Li $(\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.9})_2\text{O}_4$ 4.00V	なし	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例6	Li $(\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.95})_2\text{O}_4$ 4.02V	なし	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例7	Li $(\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.95})_2\text{O}_4$ 4.03V	なし	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
比較例1	Li $(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	なし	非晶質炭素	なし	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例8	Li $(\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.8})_2\text{O}_4$ 3.99V	なし	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例9	Li $(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	なし	非晶質炭素	No.1(0.5) +1%1,3-PS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例10	Li $(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	Li $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (5) 水素イオン捕捉剤	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例11	Li $(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	Li $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (10) 水素イオン捕捉剤	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例12	Li $(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	Li $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (15) 水素イオン捕捉剤	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型

【0152】

【表2】

	リチウムマンガン 複合酸化物 (充放電試験 における上限電圧: V)	正極への 添加成分 (質量%)	負極 活物質	電解液中の添 加剤の種類及 び組成 (質量%)	溶媒 (体積比)	セル 形状
実施例 13	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (25) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例 14	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (30) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例 15	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (35) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
比較例 2	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (25) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	なし	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例 16	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (40)	非晶質 炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
比較例 3	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (40)	非晶質 炭素	なし	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例 17	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	Bi_2O_3 (2) ビスマス化合物	非晶質 炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例 18	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	BiMnO_3 (2) ビスマス化合物	非晶質 炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例 19	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	Bi_2O_3 (2) ビスマス化合物、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (25) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
比較例 4	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	Bi_2O_3 (2) ビスマス化合物、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (25) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	なし	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例 20	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (25) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	No.1(0.5) +1%1,3-PS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例 21	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (25) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	No.1(0.5) +1%1,3-PS +1%VC	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例 22	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (40)	非晶質 炭素	No.1(0.5) +1%1,3-PS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例 23	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (40)	非晶質 炭素	No.1(0.5) +1%1,3-PS +1%VC	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型

【0153】

【表3】

	リチウムマンガン 複合酸化物 (充放電試験 における上限電圧: V)	正極への 添加成分 (質量%)	負極 活物質	電解液中の添 加剤の種類及 び組成 (質量%)	溶媒 (体積比)	セル 形状
実施例 24	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (25) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	No.1(0.5) +1%MMDS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート 型
実施例 25	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (40)	非晶質 炭素	No.1(0.5) +1%MMDS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート 型
実施例 26	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (25) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	No.1(0.01)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート 型
実施例 27	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (25) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	No.1(0.05)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート 型
実施例 28	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (25) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	No.1(0.1)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート 型
実施例 29	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (25) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	No.1(1.0)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート 型
実施例 30	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (25) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	No.1(3.0)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート 型
実施例 31	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (25) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	No.1(5.0)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート 型
実施例 32	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (25) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	No.1(10.0)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート 型
実施例 33	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.92})_2\text{O}_4$ 4.03V	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (25) 水素イオン捕捉剤	非晶質 炭素	No.1(12.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート 型

【0154】

表1～3中の「電解液中の添加剤の種類及び組成」欄記載の「No.」は化合物No.を表す。正極活物質の下に記載してある電圧は、上記充放電試験による安定的な充放電可能な電圧の上限を示す。また、(正極への添加成分)欄記載の各添加成分の含量は、正極全体の質量に対する質量割合を表す。

【0155】

また、サイクル試験および保存試験で得られた結果を下記表4～表6に示す。なお、保存特性における抵抗上昇率は、初期を1とした場合の相対値である。

【0156】

【表4】

	容量維持率 (%) -500サイクル	保存特性 (抵抗上昇率)
実施例1	90.2	1.078
実施例2	90.3	1.065
実施例3	90.4	1.067
実施例4	90.8	1.051
実施例5	90.4	1.064
実施例6	90.3	1.070
実施例7	90.3	1.069
比較例1	76.5	1.512
実施例8	89.9	1.069
実施例9	91.6	1.064
実施例10	91.3	1.077
実施例11	92.4	1.050
実施例12	92.7	1.049

【0157】

【表5】

	容量維持率 (%) -500サイクル	保存特性 (抵抗上昇率)
実施例13	93.0	1.045
実施例14	91.2	1.074
実施例15	91.0	1.073
比較例2	78.2	1.413
実施例16	90.8	1.078
比較例3	78.2	1.501
実施例17	91.5	1.072
実施例18	91.3	1.081
実施例19	93.7	1.043
比較例4	78.9	1.486
実施例20	93.9	1.044
実施例21	94.3	1.040
実施例22	92.0	1.049
実施例23	92.7	1.050

【0158】

【表6】

	容量維持率 (%) -500サイクル	保存特性 (抵抗上昇率)
実施例24	93.9	1.045
実施例25	92.7	1.051
実施例26	83.2	1.189
実施例27	83.9	1.196
実施例28	92.6	1.054
実施例29	92.8	1.051
実施例30	92.0	1.061
実施例31	91.9	1.069
実施例32	86.3	1.123
実施例33	86.9	1.119

【0159】

【表7】

	容量維持率 (%) -500サイクル	初回放電容量 (mAh)
実施例4	90.8	850
実施例16	90.8	1050
比較例3	90.1	1050

【0160】

【表8】

	容量維持率 (%) -500サイクル	セル体積変化量 ($\times 10^{-5} \text{m}^3$)
比較例1	76.5	0.32
実施例13	93.0	0.20
実施例16	90.8	0.23
実施例20	93.9	0.17
実施例22	92.0	0.16
実施例24	93.9	0.19
実施例25	92.7	0.18

【0161】

(ラミネートフィルム型電池の評価方法)

本評価はラミネートフィルム型電池にて行った。室温(25°C)において、2Aの定電流及び定電圧で、終止電圧4.3Vまで5時間充電し、次に2Aの定電流下、終止電圧2.5Vまで放電した後、発生したガスを抜いてこのときの電池の体積を測定した。ガスを抜いた後、1週間放置した後、再び室温において充電及び放電を1回ずつ行った。このときの充電電流及び放電電流は一定(2A)であり、この際の放電容量を初回放電容量とした。尚、放電側のカットオフ電位は2.5V、充電側のカットオフ電位は4.3Vとした。その後、2Aの定電流定電圧で4.2Vまで2.5時間の充電後、放電深度50%まで充電した後、55°Cで84日間放置した。放置後に室温において再度定電流で放電操作を行い、繰り返し同じく定電流で充電、放電をもう一度繰り返し、電池の体積を測定し、前記ガス抜き直後の体積との差をセル体積変化量とした。

【016.2】

(一般式(1)で表される化合物添加の効果)

実施例1乃至8における容量維持率は、比較例1のそれよりも大きく上回っている。これは、最適化された量の他元素で、Mnサイト(結晶学的に言う16dサイト)を置換したスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物におけるMn溶出によるサイクル特性の劣化を、本発明の添加剤が抑制したためと考えられる。加えて、本発明の添加剤により、正極・負極表面と電解質との界面に存在する表面膜の安定化と、その膜の高いイオン伝導性によって、不可逆反応が抑制されたためなどと考えられる。

【0163】

さらに実施例4に示した電池について、サイクル後の正極・負極表面をX線光電子分光法(XPS)とエネルギー分散型X線分析(EDX)を用いて調べたところ、LiF、LiCO₃の存在が示された。また、XPS分析で硫黄スペクトルのピーク分割を行った結果、164eV付近にピークを有する物質が存在することを確認した。添加剤の入っていない系や他の添加剤を用いた系では164eV付近にピークを有する物質は存在しておらず、化合物No.1を添加したことによる特有の皮膜が形成されたものと考えられる。

【0164】

表7に示すように、実施例16におけるサイクル試験後の容量維持率と初回放電容量は、実施例4より上回っていた。これは、正極中に活性物質として加えたLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₃の効果によるものであると思われる。

【0165】

実施例17、実施例18におけるサイクル試験後の容量維持率は、実施例4より上回っていた。また、実施例19におけるサイクル試験後の容量維持率は、実施例17、実施例18より上回っていた。これは、種々の添加剤等の特性を生かしたまま、表面あるいは表面近傍にビスマス化合物が存在することで、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMn溶出が抑制されているためと考えられる。

【0166】

(水素イオン捕捉剤添加による効果)

実施例10～15におけるサイクル試験後の容量維持率は、実施例4より上回っていた。これは、水素イオン捕捉剤の添加により、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMn溶出が抑制されているためと考えられる。また、実施例10～15において正極中の水素イオン捕捉剤の濃度を変えてサイクル試験を行ったところ、実施例11～13において高い容量維持率及び低い抵抗上昇率を示した。この結果より、正極中の水素イオン捕捉剤の濃度は10質量%以上25質量%以下が好ましいことが確認された。

【0167】

(電解液中の一般式(1)の化合物の濃度変化の効果)

実施例26～33においては、化合物No.1の化合物の電解液中に占める濃度を変化させ、実施例13と同様のラミネート型二次電池を作成し、評価を行った。500サイクル後の容量維持率は、0.1質量%未満および5.0質量%を越える濃度で低下した。また、保存60日保存後の抵抗上昇率は0.1質量%未満および5.0質量%を越える濃度で極端に大きくなっていること判明した。この結果より、一般式(1)の化合物の電解液中の濃度は0.1質量%以上5.0質量%以下が好ましく、特に好ましい濃度範囲は0.5質量%以上3.0質量%以下であることが確認された。

【0168】

(環式モノスルホン酸エステル添加の効果)

実施例20及び実施例22におけるセル体積変化量は比較例1、実施例13及び実施例16に対して小さくなっている。これは一般式(1)で表される化合物と1,3-P_Sとの複合効果により皮膜が負極上に形成され電解液の分解及び、これに起因するガス発生が大きく抑制できたためと考えられる。また、その膜の高いイオン伝導性によって、不可逆反応が抑制されたためと考えられる。

【0169】

(環式ジスルホン酸エステル添加の効果)

実施例24及び実施例25における500サイクル後の容量維持率及び抵抗上昇率は、実施例13及び実施例16と比してもさらに改善されている。これらの結果は、本発明の一般式(1)に示す化合物と環式ジスルホン酸エステル(スルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステル)とを電解液中に添加させることで、無添加系や従来の添加系と比較してイオン導電性が高く、保存時の安定性の高い皮膜が形成されたためであると考えられる。

【0170】

(VC添加効果の検証)

実施例21及び実施例23におけるセルはそれぞれ、実施例20及び実施例22と比較してサイクル特性がさらに向上している。これらの結果は、本発明の一般式(1)に示す化合物と環式モノスルホン酸エステルとビニレンカーボネートとを電解液中に添加させることで、無添加系や従来の添加系と比較してイオン導電性が高く、保存時や充放電サイクルの安定性の高い皮膜が形成されたためであると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0171】

【図1】本発明に係る二次電池の概略構成図である。

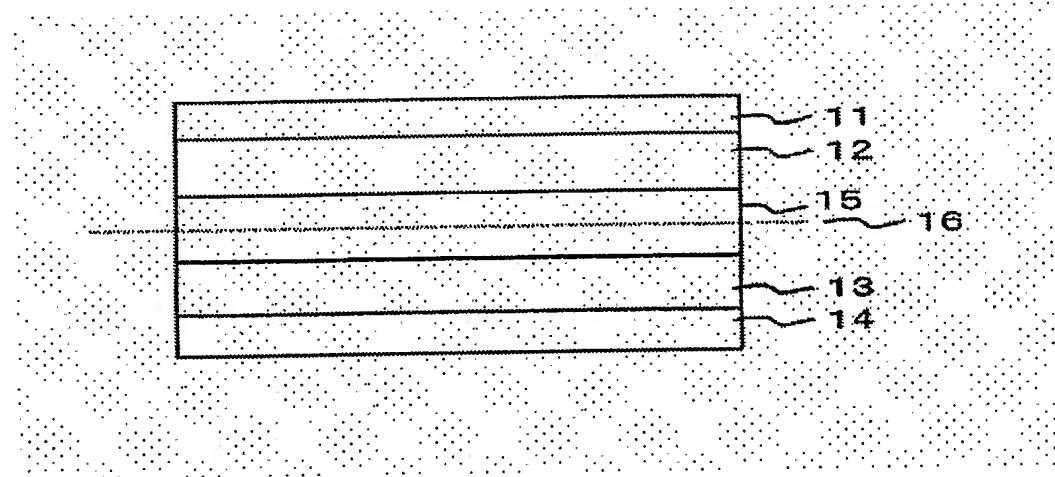
【図2】本発明の電位平坦部を説明する図である。

【符号の説明】

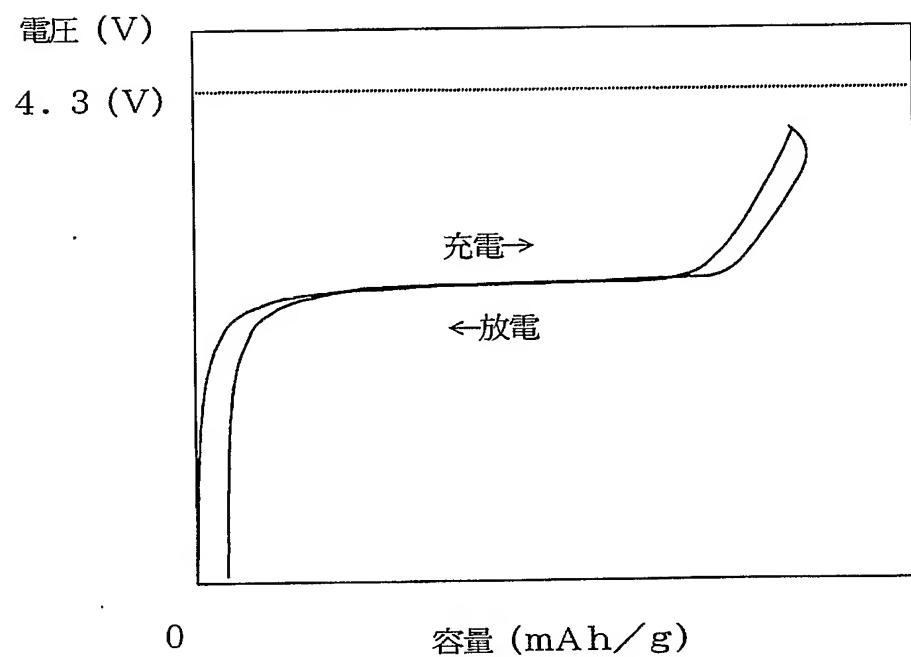
【0172】

- 1 1 正極集電体
- 1 2 正極活物質を含有する層
- 1 3 負極活物質を含有する層
- 1 4 負極集電体
- 1 5 非水電解質溶液
- 1 6 多孔質セパレータ

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



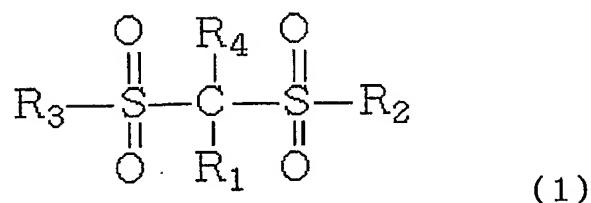
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 優れたエネルギー密度、起電力等の特性を有するとともに、サイクル寿命、保存安定性に優れたリチウム二次電池を得ること。

【解決手段】 正極と、負極と、少なくとも電解質が溶解された非プロトン性溶媒を含む電解液と、を備えた二次電池において、正極が、正極活性物質としてスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を含み、電解液が下記一般式（1）で示される化合物を含むことを特徴とする二次電池。

【化1】



【選択図】なし

特願 2004-317282

出願人履歴情報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区芝五丁目7番1号
氏名 日本電気株式会社